

УДК 547.538 : 678.746.22—139

© 1990 г.

 α,β,β -ТРИФТОРСТИРОЛ И ПОЛИМЕРЫ НА ЕГО ОСНОВЕ*Никитина Т. С.*

Обобщены литературные данные по получению, свойствам и применению α,β,β -трифторстирола и полимеров на его основе. Рассмотрены особенности полимеризации и сополимеризации α,β,β -трифторстирола, способы получения ионообменных материалов на основе политрифторстирола, их характеристики и применение.

Обсуждены некоторые аспекты влияния атомов фтора в винильной группе α,β,β -трифторстирола на его реакционную способность и физико-химические свойства. Указаны области применения материалов на основе политрифторстирола и их преимущества.

Библиография — 136 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	995
II. Синтез и свойства α,β,β -трифторстирола	996
III. Политрифторстирол и сополимеры α,β,β -трифторстирола	1001
IV. Ионообменные материалы на основе политрифторстирола, их получение, свойства	1008
V. Другие аспекты применения политрифторстирола	1016

I. ВВЕДЕНИЕ

Среди обширного ряда фторсодержащих соединений, способных полимеризоваться, α,β,β -трифторстирол (ТФС) занимает особое положение благодаря сочетанию в своей молекуле перфторированной винильной группы и ароматического кольца. Вследствие этого, α,β,β -трифторстирол можно рассматривать и как фенильное производное тетрафторэтилена, и как стирол с перфторированной винильной группой. Такое сочетание обуславливает ряд особенностей и отличий этого мономера от обоих своих аналогов при проведении как полимеризации, так и при участии в различных химических превращениях.

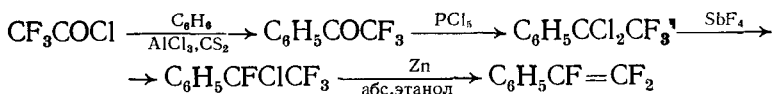
Полимер, получаемый при полимеризации α,β,β -трифторстирола — политрифторстирол (ПТФС) относится к термо- и химически стойким материалам: он содержит стойкую к термоокислению перфторированную главную цепь и фенильные заместители. В противоположность политетрафторэтилену и большинству его производных, которые не растворимы ни в каких растворителях, ПТФС легко растворим во многих органических соединениях, что делает возможным его переработку из различных растворов. Наличие фенильного кольца в молекуле ПТФС обеспечивает возможность введения в него различных функциональных групп и получение на его основе модифицированных материалов. Это делает ПТФС особенно перспективным для разработки различных ионообменных и других материалов с повышенной термо- и хемстойкостью.

Сочетание в молекуле ТФС электроотрицательных атомов фтора, винильной группы и фенильного кольца делает его очень интересным объектом для теоретического изучения влияния электронных структурных факторов на реакционную способность ненасыщенной и ароматической частей этого соединения, его физико-химические свойства, а также на свойства полимеров на его основе.

II. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА α,β,β -ТРИФТОРСТИРОЛА

1. Методы получения α,β,β -трифторстирола

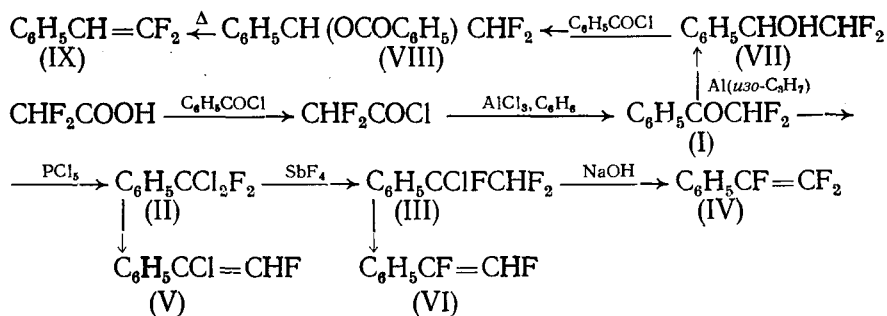
Первые упоминания о синтезе нового фторсодержащего мономера α,β,β -трифторстирола (ТФС) относятся к концу 40-х и началу 50-х годов, когда была опубликована работа Коена, посвященная многостадийному способу получения этого соединения [1, 2]. Исходными в этом синтезе были соли или хлорангидрид хлорфтор- или трифторуксусной кислот:



В основу синтеза положена реакция Фриделя-Крафта, в результате которой получают соответствующий трифторацетофенон или дифторхлорацетофенон. Общий выход ТФС не превышает 30% и основную сложность представляет реакция отщепления ClF на последней стадии процесса.



Развитием и модификацией вышеизложенного способа является получение ТФС в работах Пропера [3], относящихся также к 50-м годам. По этому способу наряду с ТФС образуются также его производные с атомами хлора и водорода вместо фтора в винильной группе. Схематически эти процессы можно изобразить следующим образом:



Все полученные мономеры, за исключением Cl-содержащего (V), способны полимеризоваться с образованием полимерных соединений. В табл. 1 приведены данные по полимеризации этих мономеров и температуры размягчения получаемых на их основе полимеров.

Пробером был также разработан прямой метод синтеза ТФС из трифторхлорэтилена и бензола при их совместном пиролизе [4, 5] в интервале 550—600°С. Есть указания, что эта реакция может быть ускорена

Таблица 1

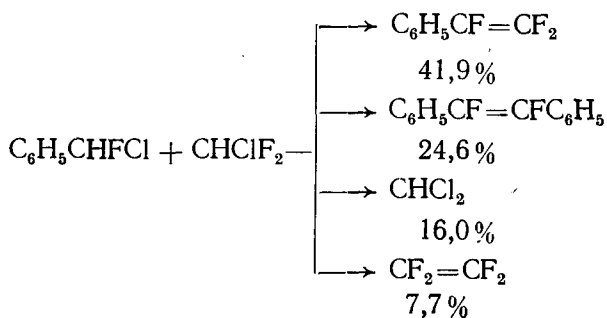
Полимеризация α, β, β -трифторстирола и его производных [3]

Мономер	Инициатор	$c_{\text{ин}}, \%$	Полимер, %	$T_{\text{разм}}, ^\circ\text{C}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}=\text{CF}_2$ (ТФС)	ПБ***	9,7	2,9	185—190
	BF_3	1,2	0	—
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CF}_2$	ПБ	0,4	3,5	176—180
(β, β -ДФС)	BF_3	0,4	2,4	127—130
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}=\text{CHF}$	ПБ	0,7	2,7	—
	BF_3	30,0	2,8	225—230
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}=\text{CHF}$	ПБ	2,7	0	—
	BF_3	3,2	0	—

* $c_{\text{ин}}$ — концентрация инициатора; ** $T_{\text{разм}}$ — температура размягчения полимера; *** ПБ — перекись бензоила.

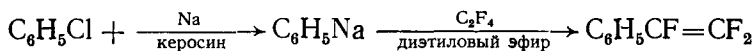
различными кислотными соединениями (например, BF_3), веществами с высокой удельной поверхностью (активированный уголь, $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$ и др.) [4]. При этом методе применяют многократную циркуляцию реакционной смеси через горячую зону с последовательным обогащением смеси ТФС; затем смесь подвергают разгонке на ректификационной колонке с большим числом теоретических тарелок. К недостаткам этого метода можно отнести (как и в предыдущих способах синтеза) невысокий выход (не превышающий 30%) конечного продукта и большое количество побочных продуктов, трудно удаляемых из ТФС в связи с их способностью образовывать азеотропные смеси с последним.

Еще один метод пиролитического получения ТФС заключается в со-пиролизе при $600\text{--}800^\circ\text{C}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHFCI}$ и CHClF_2 в потоке [6]. Получаемые газообразные продукты поглощают в скруберах с водой и фракционируют. При исходном соотношении 68,5 мол.% $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHFCI}$ и 31,5 мол.% CHClF_2 получают следующую смесь продуктов:

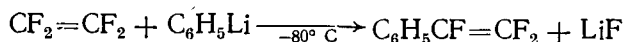


Изменение исходного соотношения реагентов дает другое соотношение конечных продуктов.

Известен также способ получения ТФС взаимодействием твердого PhNa с C_2F_4 в гетерогенной жидко-твердой системе, содержащей растворитель для C_2F_4 [7]. Реакцию проводят при избытке C_2F_4 в 50—500%-ном количестве и давлении $0,7\text{--}14 \cdot 10^5$ Па в температурном интервале от -30 до -100°C :



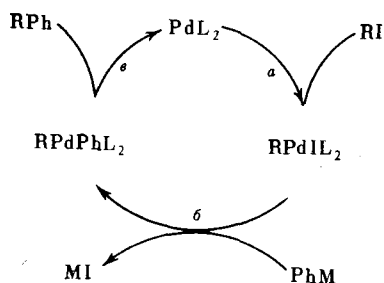
Одним из наиболее признанных способов синтеза ТФС и его производных является метод Диксона через Li-органические соединения [8, 9—13].



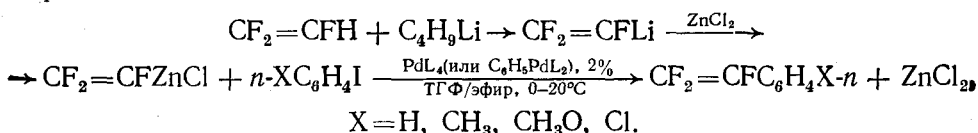
По этому способу к 1,2 моля фторолефина медленно добавляют 1 моль Li-органического соединения в инертной атмосфере и абсолютированном диэтиловом эфире при -80°C . Выход ТФС по этому методу также не превосходит 20—30%, так как основным продуктом реакции является 1,2-дифторстильбен [11—14], но получаемый ТФС намного чище и выделение его значительно проще.

Для получения производных ТФС с заместителями в бензольном кольце в качестве исходных Li-органических соединений использовали замещенные производные бензола, из которых получали соответствующие производные фениллития [13].

И, наконец, сравнительно недавно описан метод получения ТФС и его производных с высоким выходом ($\geq 87\%$) из трифторвинильных производных олова и цинка и производных иодбензола в присутствии комплексов палладия [15, 16]. В основу этого синтеза положены реакции кросс-сочетания, которые, как известно, включают в себя несколько стадий: окислительно-восстановительное присоединение (а), переметаллирование (б) и восстановительное элиминирование (в) [17]:

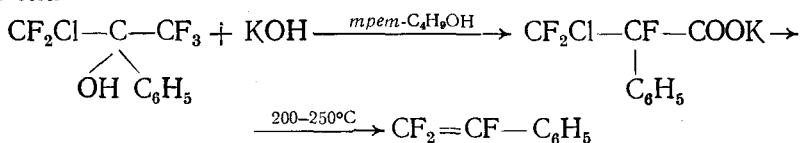


Применительно к синтезу ТФС и его производных этот процесс можно выразить в виде общей схемы:



Каталитическую реакцию сочетания $\text{CF}_2=\text{CFZnCl}$ с ArI можно представить как последовательное взаимодействие $\text{ArPdI}(\text{PPh}_3)_2$ с $\text{CF}_2=\text{CFZnCl}$ (реакция обмена), приводящее к образованию комплекса $\text{ArPd}(\text{CF}=\text{CF}_2) : (\text{PPh}_3)_2$, который в результате восстановительного элиминирования превращается в комплекс нульвалентного палладия $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$ и $\text{CF}_2=\text{CFAr}$. После окислительного присоединения ArI регенерируется исходный комплекс $\text{ArPdI}(\text{PPh}_3)_2$ [16]. Эти процессы проводят в растворителях, причем выход продуктов увеличивается в зависимости от их природы в следующем порядке: $\text{ГМФТА} \sim \text{ДМФА} > \text{ДМСО} > \text{ТГФ} > > \text{C}_6\text{H}_6 > \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ [15].

Кроме того, известен способ получения ТФС высокой чистоты с использованием хлорированного 2-фенилперфторпропан-2-ола, из которого получают $\text{CF}_2\text{ClCF}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{COOK}$. Последнее соединение разлагают при $200-250^\circ\text{C}$ и 20 мм рт. ст. Например, из 1-хлор-2-фенилперфторпропан-2-ола



При использовании этого способа получают ТФС, не содержащий каких-либо примесей [18, 19].

2. Физико-химические свойства α,β,β -трифторстирола

α,β,β -Трифторстирол — бесцветная жидкость со специфическим запахом. При хранении на воздухе постепенно разлагается до бензойной кислоты с выделением HF [20]. Легко образует циклический димер, о чем подробно будет сказано ниже.

Для характеристики мономера при помощи спектральных данных обычно пользуются: УФ — максимумом поглощения при 240 нм [27]; ИК — для $\text{C}=\text{C}$ (винильной группы) полосой поглощения 1752 см^{-1} [9, 27, 28]; монопроизводные по кольцу — $1650, 2000\text{ см}^{-1}$; деформационные колебания — 690 и 755 см^{-1} [24]. Колебания CF - и CF_2 -групп — 1075 и 1175 см^{-1} [24]. В табл. 2 приведены некоторые характеристики ТФС, взятые из разных источников.

Известно, что все неароматические фторпроизводные этилена копланарны, т. е. все атомы фтора лежат в одной плоскости с двойной связью [25, 26]. Молекула же ТФС имеет неплоскую, некопланарную строение. *цис*- β -Атом фтора и орто-водородный атом фенильного кольца не укладываются в одной плоскости вследствие меньшего расстояния между

Физико-химические характеристики ТФС и ПТФС

ТФС			ПТФС		
Свойство	Показатель	Ссылка	Свойство	Показатель	Ссылка
$T_{\text{кип}}$	133—136° С (при 760 мм рт. ст.)	[4]	$T_{\text{разм}}$	185—190° С	[3,21] *
$T_{\text{кип}}$	68—70° С (при 75 мм рт. ст.)	[2,8]	$T_{\text{с. экс}}$	202° С	[22,23]**
$T_{\text{пл}}$	—23÷—22° С	[2]	$T_{\text{с. расч}}$	204° С	
Диэлектрическая постоянная (ϵ)	2,56±0,05 в интервале 10 ² —10 ¹¹ Гц	[24]	Тангенс угла электрических потерь ($\tan \delta$)	0,0033—0,0043 при 10 ² —10 ⁸ Гц	[24]
Дипольный момент (μ)	1,98 Д	[21,26]			

* В [21] использован метод LSP-предела точки размягчения; ** в [23] [определение $T_{\text{с}}$ — температуры стеклования — произведено при использовании сканирующего калориметра.

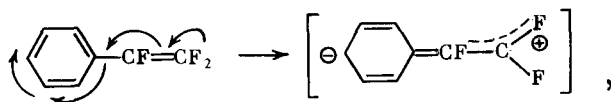
центрами атомов водорода и фтора (1,6 Å), чем сумма их ван-дер-ваальсовых радиусов [25, 26, 29].

Данные геометрического расчета хорошо подтверждаются величиной дипольного момента ТФС (1,98 Д), что свидетельствует о наличии поворота трифторэтиленовой группировки относительно бензольного кольца и отсутствие между ними π -электронного взаимодействия, вследствие чего дипольный момент ТФС совпадает с дипольными моментами других фторированных олефинов, например 1,1,2-трифтороктена-1 (1,97 Д) [25, 26]. Расчет зависимости величины дипольного момента от угла между плоскостями фенильной и перфторированной групп показал, что этот угол в молекуле ТФС близок к прямому [30, 31].

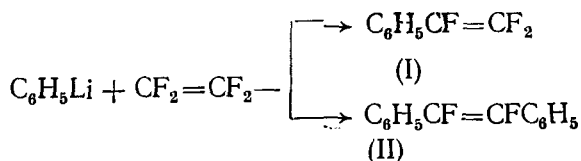
О нарушении копланарности в молекуле ТФС свидетельствуют и данные УФ-спектров поглощения этого соединения. Изучение УФ-спектров поглощения моно-, ди-, три- и тетразамещенных производных ТФС также приводит к заключению о нарушении сопряжения между перфторированной винильной группой и бензольным кольцом, что свидетельствует о некопланарности этих молекул [30, 31].

На основании изложенного можно полагать, что природа влияния фтора на электронную структуру связи С=С в случае фторированных этиленов и фторированных стиролов одинакова. Однако на основании анализа различных данных можно сделать вывод о том, что атомы фтора участвуют в системе π -сопряжения перфторвинильной группы с фенильным кольцом. Об этом свидетельствует разница в характере процесса сульфирования ТФС и ПТФС. Если первое соединение прямому сульфированию подвергается крайне трудно и для проведения процесса требуются очень жесткие условия, то ПТФС можно сульфировать в относительно мягких условиях (например, хлорсульфоновой кислотой или SO₃ в абсолютированных углеводородных растворителях при температурах 20—50° С) (см. гл. IV).

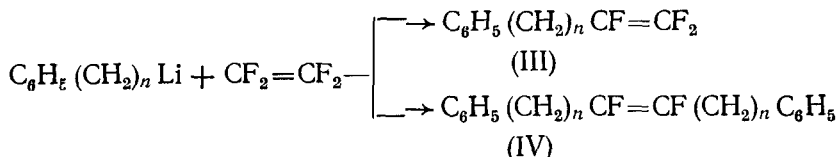
Наличие сопряжения, приводящего к повышенной реакционной способности связи С=С, что можно схематически изобразить как



считается одной из причин низкого выхода ТФС (I) при синтезе его через фениллитий вследствие протекания побочных реакций, в результате которых идет образование стильбена (II) [11—13]



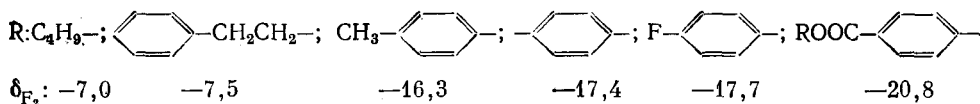
Это, например, было установлено при введении одной или двух метиленовых групп в $\text{Ar}(\text{CH}_2)_n\text{Li}$ или использовании полиметилпроизводных фениллития $(\text{CH}_3)_n\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$, где $n > 1$ и CH_3 находится в одном или двух *о*-положениях. В случае нарушения сопряжения, судя по соотношению продуктов (III) и (IV), получаемых по реакции



происходит снижение реакционной способности связи $\text{C}=\text{C}$ в соединении (III), что делает их близкими к алкилзамещенным фторэтиленам $\text{AlkCF}=\text{CF}_2$ [14].

Данные о наличии сопряжения между перфторированной винильной группой и фенильным кольцом у ТФС получены также спектральными методами и интерпретированы на основании известных данных о влиянии заместителей на электронные спектры и π -донорные свойства производных бензола [32].

Интересные данные, связанные с наличием сопряжения между группами, получены при исследовании строения, стерических эффектов, параметров δ и j и других характеристик ТФС методом ЯМР ^{19}F [33—37]. Анализ спектров ЯМР ряда производных $\text{RCF}=\text{CF}_2$ показал, что изменение сигналов δ_{F_1} и δ_{F_2} (β -атомов фтора) связано с индукционно-резонансным влиянием заместителей. Так, сдвиги δ_{F_2} убывают в следующем порядке:



Сопоставление сдвигов δ_{F_2} в соединениях $\text{RCF}=\text{CF}_2$, где $\text{R}=\text{C}_4\text{H}_9\text{—}$ или $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—}$, с остальными соединениями показывает, что наибольшие изменения происходят на β -атомах фтора (F_1F_2) в результате появления дополнительной делокализации π -электронов фенильной группы, что связано с эффектом сопряжения [14, 35].

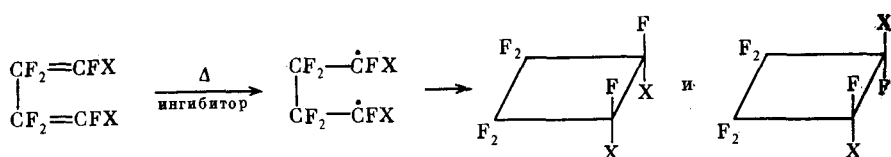
В некоторых химических реакциях ТФС сопряжение, однако, проявляется слабо. Так, например при хлорировании и бромировании $\text{C}_6\text{H}_5\text{CF}=\text{CF}_2$ с выходом 94—95% получаются соответственно $\text{C}_6\text{H}_5\text{CFCl—CF}_2\text{Cl}$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CFBr—CF}_2\text{Br}$, т. е. основной процесс проходит по этиленовой двойной связи, как и в случае неароматических производных подобного соединения [38].

Некопланарными являются также α,β -дифторстильбены и их производные, которые получают параллельно с ТФС и его производными при синтезе через Li-органические соединения. Некопланарность строения этих соединений доказана УФ-спектрами и спектрами ЯМР ^{19}F ; несмотря на это в подобных молекулах существует эффект сопряжения [39].

3. Димеризация α,β,β -трифторстирола

Известно, что фторолефины проявляют характерное поведение в полицентровых реакциях и, в отличие от нефторированных мономеров, они легко димеризуются или реагируют с другими олефиновыми соединениями с образованием циклобутанов 1,2-присоединения [40]. Поляризация двойной связи не оказывает влияния на их циклодимеризацию, что ис-

ключает ионный механизм. Высказываются предположения, что 1,2-циклоприсоединения протекают по двухступенчатому радикальному механизму. На первой стадии возникает бирадикал, в котором может происходить вращение вокруг связей C(1)—C(2) [40]:



Соединение фторолефинов на первой стадии реакции происходит так, что образуется радикал на атоме углерода, который связан с наименьшим числом атомов фтора. Циклодимеризация по типу «голова к голове» не является стереоспецифичной и в случае асимметричных фторолефинов приводит к образованию *цис*- и *транс*-изомеров.

Склонность к димеризации у ТФС выражена очень сильно. Уже во всех ранних работах по получению и полимеризации ТФС указывалось, что этот мономер легко димеризуется [3, 24]. В дальнейшем реакция димеризации и сам димер изучались достаточно детально [29, 41—48].

В настоящее время считается общепризнанным, что димеризация ТФС протекает по бирадикальному двухступенчатому механизму, схема которого приведена выше. Подтверждается также, что эта реакция не является стереоспецифической — димер всегда образуется в виде смеси *цис*- и *транс*-изомеров, причем их количество в смеси мало зависит от условий протекания процесса и бывает примерно равным [29, 42, 48—51]. Для идентификации и установления строения этих продуктов использовались различные методы: спектральные, ЯМР ^{19}F , масс-спектрометрические, хроматографические и др., результаты которых были однозначны.

В последние годы на основании анализа данных ЯМР высказано предположение, что переходное состояние при димеризации ТФС имеет симметричную полярность и поляризацию двойных связей. Получено линейное соотношение между постоянной Гаммета σ и параметрами ЯМР ^{19}F и сделано предположение, что деформация π -электронных облаков обусловливается взаимным отталкиванием и полярностью [41, 46, 47].

Установлено, что прогрев ТФС в массе или в углеводородных растворителях в отсутствие вещественных инициаторов приводит к образованию только димерных продуктов [29], причем этот процесс является реакцией второго порядка: $V_{\text{дим}} = K_{\text{дим}}[\text{M}]^2$ [25, 26, 29]. Выведена зависимость для определения константы скорости димеризации, которая равна $K = 1,5 \cdot 10^7 e^{-17652/RT}$ [49].

Димер — смесь бесцветной маслянистой жидкости с кристаллической фазой (*транс*-изомер). Полностью освобожденный от мономера димер не имеет запаха. При нагревании одна изомерная форма димера переходит в другую (*цис*- в *транс*-). Димер — соединение крайне устойчивое в химическом отношении, при температуре выше 250°С разлагается снова до мономера: $T_{\text{кип}} = 120\text{—}121^\circ\text{C}$ при 6 мм рт. ст., $n_{\text{д}}^{20} = 1,4973$ [3]; $n_{\text{д}}^{20} = 1,4954$, $d_4^{20} = 1,3884$ [24]. Скорость димеризации ТФС зависит только от температуры [52], процесс не ингибируется и не ускоряется в присутствии различных добавок. В табл. 3 приведены некоторые результаты по димеризации ТФС в различных системах.

III. ПОЛИТРИФТОРСТИРОЛ И СОПОЛИМЕРЫ α,β,β -ТРИФТОРСТИРОЛА

1. Полимеризация α,β,β -трифторстирола

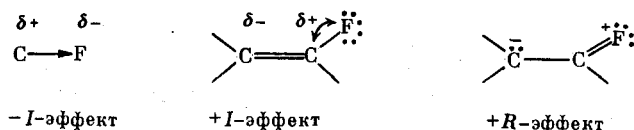
Наличие атомов фтора в молекуле ТФС приводит к специфическому поведению этого мономера в процессах полимеризации. Рассмотрим причины такого поведения.

Скорость димеризации ТФС в массе и в различных растворителях при 50° С [29]

Система	Концентрация ТФС, моль/л	$V_{\text{дим}}^*$, %/ч
В массе ($pH=6,0$)	7,88	0,62
В массе ($pH=1,0$)	7,88	0,64
Триэтиламин (0,63 моль/л)	7,28	0,66
Диэтиловый эфир (0,22 моль/л)	7,60	0,60
<i>p</i> -Хинон (0,001 моль/л)	7,60	0,65
В растворе кумола	3,06	0,72
В растворе толуола	2,84	0,76
В растворе толуола	6,27	0,70

* $V_{\text{дим}}$ — скорость димеризации (приведена к концентрации ТФС в массе).

Введение атомов фтора (самого электроотрицательного элемента) в качестве заместителя в молекулу насыщенного органического соединения (атом углерода в sp^3 -состоянии) приводит обычно к появлению отрицательного индуктивного эффекта ($-I_{\text{эф}}$). Если атом фтора связан с sp^2 -атомом углерода ненасыщенной π -электронной системы, он проявляет противоположный эффект, заключающийся в отталкивании π -электронов ($+I_{\text{эф}}$), что обусловливается наличием во внешней оболочке атома фтора 3-х неподеленных электронных пар. Между парами $2p$ -электронов атома фтора и парами $2p$ -электронов у соседнего атома углерода возникает сильное отталкивание. Этот эффект, связанный с чрезвычайно большим влиянием на реакционную способность фторсодержащих мономеров, обычно называют «резонансно-донорным эффектом» или R-эффектом [53]:



Вследствие $-I$ -эффекта электроотрицательные атомы фтора создают на соседних атомах углерода избыточный положительный заряд δ^+ . При этом пара π -электронов попадает в поле положительно заряженных атомов углерода, что увеличивает кулоновское взаимодействие π -электронов с ядрами этих атомов, изменяющее их энергетическое состояние и симметрию распределения электронной плотности. В результате этого деформированное облако π -электронов становится более вытянутым вдоль оси связи $C=C$, прочнее связывая ядра атомов углерода.

Для фторированных стиролов изменение распределения электронной плотности на связи $C=C$ приводит также к существенному уменьшению сопряжения π -электронной двойной связи с π -электронами бензольного кольца (20%). Изучение ИК-спектров и спектров комбинационного рассеяния ряда фторированных стиролов в области валентных колебаний связи $C=C$ указывает на большую прочность этой связи по сравнению со стиролом [54]. Анализ данных по сополимеризации ТФС с другими мономерами [55—57] однозначно показывает, что ТФС является менее реакционноспособным, чем стирол.

Вследствие некопланарности молекул ТФС, о чем подробно говорилось выше, влияние полярного фактора для него является доминирующим и практически не искажается эффектом сопряжения с фенильным кольцом. Поэтому снижение активности β -замещенных фторомономеров обусловлено, по-видимому, именно полярным влиянием заместителей.

Скорость олигомеризации (V) ТФС в различных растворителях при 50° С
(ДАК*, 0,076 моль/л) [29]

Растворитель	ε	Концентрация ТФС, моль/л	V · 10 ⁴ , моль/л · мин		Молекулярная масса
			экспериментальная	приведенная к массе**	
Масса	—	7,88	2,30	2,30	1 200
Кумол	2,23	3,06	0,94	2,42	1 100
Толуол	2,23	2,84	0,92	2,54	1 200
Толуол	2,23	6,27	2,23	2,27	1 170
Метилэтилкетон	18,0	4,88	3,36	5,26	2 000
N-Метилпирролидон	31,0	3,14	2,02	5,05	4 300
Диметилформамид	36,7	5,07	4,78	7,45	7 200
Сульфолан	44,0	4,23	10,72	20,17	10 000
Диметилсульфоксид	48,0	2,45	3,11	9,95	9 700

* ДАК — динитрил азонизомасляной кислоты, инициатор; ** скорость, приведенная к концентрации в массе в предположении о линейной зависимости скорости олигомеризации от концентрации ТФС,

Низкая реакционная способность молекулы ТФС, а также наличие атомов фтора в его молекуле, вносят определенные особенности в полимеризацию этого мономера. Попытки получить полимер традиционным методом радикальной полимеризации в массе и в растворе, сделанные в ряде работ, не привели к желаемым результатам [3, 29, 58—60]. Основным продуктом реакции в подобных условиях является димер, представляющий собою смесь изомеров дифенилперфторциклобутана, и небольшое количество низкомолекулярного полимера (олигомерных продуктов с молекулярной массой 1500—2000) [29]. В таких системах при полимеризации ТФС параллельно и независимо друг от друга протекает два процесса: димеризация и олигомеризация [29]. При этом энергия активации первого процесса составляет 58,58 кДж/моль, второго — 79,5—87,8 кДж/моль в зависимости от вида иницирования [29, 52]. При проведении процесса в растворах с ростом диэлектрической постоянной среды возрастает молекулярная масса олигомера. В табл. 4 приведены некоторые результаты по полимеризации ТФС в различных растворителях.

Высокомолекулярный полимер с заметным выходом нельзя также получить при полимеризации по ионному и ионно-координационному механизму в присутствии катализаторов BF_3 , SnCl_4 , Циглера-Натта [24, 49, 55, 59, 67].

Высокомолекулярный ПТФС может быть получен только методом эмульсионной полимеризации, что впервые было сделано Пробером в 1953 г. [3]. Метод эмульсионной полимеризации до настоящего времени остается единственным способом получения ПТФС с достаточно высокой молекулярной массой и глубиной конверсии. Исследования в этой области можно разделить на две группы: изучение кинетики эмульсионной полимеризации ТФС с целью создания основ целенаправленного синтеза ПТФС [4, 29, 62, 63] и получение ПТФС с заданным комплексом свойств [3, 24, 55, 59, 60, 64].

Уже первые работы в этой области показали, что на выход полимера и его молекулярную массу в значительной степени влияет природа эмульгатора и его концентрация (соотношение фаз водный раствор эмульгатора—мономер), а также иницирующая система [3, 24, 55, 59]. Более детальные исследования показали, что изменение (возрастание) скорости полимеризации и, в особенности, молекулярной массы при переходе от полимеризации в массе к полимеризации в эмульсии для ТФС не имеет аналогов среди других виниловых мономеров. Так, для ТФС происходит при этом увеличение скорости примерно в 30 раз, а величина молекулярной массы возрастает на три порядка. В табл. 5 приведены для сравнения эти данные [52]. Из кинетических данных были определены константы скорости полимеризации, энергии активации и пред-

Таблица 5

Полимеризация ТФС в различных условиях (ПБ=0,5% от массы мономера, 50° С) [52]

Условия полимеризации	Конверсия, %	$V \cdot 10^{-3}$, %/мин	\overline{M}_n (эбулиоскопия)
В массе	12,0	2,1	1236
В массе + 3,0 мас.% Е-30	10,9	2,1	1200
ТФС + вода (соотношение фаз 1:7)	12,0	2,2	930
ТФС в эмульсии (соотношение фаз 1:7, 3,0 мас.% Е-30)	24,0	63,0	$9 \cdot 10^5$ *

* Молекулярная масса определена методом светорассеяния.

Таблица 6

Кинетические характеристики полимеризации фторстиролов и сравнение их с данными для стирола [64]

Условия полимеризации, мономер	k_{80} , с ⁻¹	E , кДж/моль	A , л·моль ^{1/2} с ^{1/2}
ТФС (в эмульсии)	$4 \cdot 10^{-6}$	82,4	$3,5 \cdot 10^7$
<i>n</i> -метил- α , β , β -трифторстирол (в растворе)	$0,9 \cdot 10^{-6}$	85,8	$2,6 \cdot 10^7$
<i>n</i> -метил- α , β , β -трифторстирол (в эмульсии)	$2,6 \cdot 10^{-6}$	100,4	$1,3 \cdot 10^8$
Стирол (в растворе)	$3,2 \cdot 10^{-6}$	88,7	$3,7 \cdot 10^9$
Стирол (в эмульсии)	$16,0 \cdot 10^{-4}$	94,5	$6,0 \cdot 10^{11}$

экспоненты для ТФС и его *n*-метильного производного при разных способах полимеризации. Данные приведены в табл. 6 [64]. Отношение констант роста и обрыва k_p/k_{ob} для стирола оказалось в 4 раза больше, чем для ТФС, в то время как константа скорости роста в 400 раз выше по сравнению с этой величиной для ТФС.

Следует отметить, однако, что полное удаление из реакционной смеси HF позволяет в массе получать полимер с молекулярной массой 30 000—50 000 при рН системы, равной 7 [29].

Одной из отличительных особенностей эмульсионной полимеризации ТФС является большая зависимость скорости процесса и молекулярной массы полимера от топочимии процесса иницирования. Установлено, что только водорастворимые инициаторы (типа персульфатов) или окислительно-восстановительные системы, компоненты которых растворимы в различных фазах, способны обеспечить максимальные значения скоростей процесса и молекулярных масс получаемых полимеров [29, 52, 60, 62, 65].

Детальное исследование эмульсионной полимеризации ТФС позволило разработать эффективные методы получения этого полимера, пригодного для использования в практических целях [29, 52, 62, 65]. Следует отметить, что ТФС полимеризуется только при использовании углеводородных эмульгаторов, причем наилучшие результаты получаются при применении анионоактивных эмульгаторов типа Е-30 (натриевая соль алкилсульфонатов C_{15-16}) и их смесей с неионными эмульгаторами типа оксиэтилированных спиртов [29, 52, 60, 62, 65]. Попытки использовать для эмульсионной полимеризации ТФС фторированные эмульгаторы — соли фторкарбоновых кислот, которые широко применяются при полимеризации многих фторсодержащих мономеров, в данном случае не дали положительных результатов [66].

В эмульсионной системе получают также полностью сшитые полимеры, проводя полимеризацию ТФС в присутствии полимерных перекисей [63].

Следует отметить также попытку получить высокомолекулярный ПТФС с хорошим выходом не в эмульсионной системе, проводя процесс при высоком давлении (вплоть до 2000 МПа) [67], что также не дало хороших результатов.

2. Физико-химические свойства ПТФС и его строение

Получаемый эмульсионной полимеризацией ПТФС представляет собой белый порошок ($d_4^{20}=1,4903$ г/см³), хорошо растворимый в органических растворителях — бензоле, диэтиловом эфире, ацетоне, метилэтилкетоне, тетрагидрофуране, хлористом метиле и т. д., а также в апротонных растворителях. Из растворов получают прозрачные пленки с прочностью до 100 МПа, но относительное удлинение при этом не превышает нескольких процентов. Хрупкость пленок значительно ограничивает применение этого полимера, хотя его высокая тепло- и химическая стойкость в сочетании со способностью подвергаться модификации путем введения различных групп в фенильные звенья делает этот полимер весьма перспективным для получения функциональных полимерных материалов. Политрифторстирол — аморфный полимер, но рентгенограмма растянутого образца показывает слабо выраженную тенденцию к текстурированию. Рефлексы, отвечающие 2,35 и 4,66 Å, концентрируются на меридиане. Подобная картина растянутого образца указывает на определенную степень ориентации, но не подтверждает наличие кристаллической фазы. Ориентация растянутых образцов показывает также высокий порядок двойного лучепреломления в скрещенных поляризаторах [24].

Предполагается, что молекулы ПТФС имеют форму искаженного С—С—С-зигзага. Попытка построить модель на основании такого предположения показала, что вследствие стерических затруднений изотактическое расположение бензольных колец невозможно. Молекула может существовать лишь в синдиотактическом варианте [29]. Изучение с использованием ЯМР строения гомополимера *n*-метил- α,β,β -трифторстирола показало, однако, наличие неэквивалентных CF-групп трех типов, которые, как предполагают, относятся к изотактическим, синдиотактическим и гетеротактическим участкам полимерной цепи [68].

Установлено также, что стеклообразный ПТФС в зависимости от условий формирования (из расплава или раствора) образцов обладает различными механическими свойствами аналогично тому, как это наблюдается для кристаллических полимеров [69]. Замечено, что некоторые важные свойства полимеров (например, хрупкость) зависят от надмолекулярного структурообразования, которое развивается очень медленно. Это играет особенно заметную роль для сульфированного ПТФС, для которого формирование элементов структуры приводит к значительному улучшению прочностных характеристик, но развиваются чрезвычайно медленно. Введение малых количеств (до 4%) некоторых низкомолекулярных добавок (например, дибутилфталата) значительно ускоряет структурообразование и приводит к упрочнению полимера [69]. Изменение структуры происходит и при низких температурах (в интервале $4,2 \div 300$ К и $1-2$ Гц) [70].

Исследование методом светорассеяния и вискозиметрии растворов ПТФС показало, что этот полимер имеет повышенную жесткость цепей и занимает промежуточное положение между гибкоцепными и жесткоцепными полимерами [71]. Повышенная скелетная жесткость цепей ПТФС, по-видимому, вызвана значительной заторможенностью внутреннего вращения, обусловленной как возрастанием стерических помех для вращения из-за большого ван-дер-ваальсового радиуса фтора, так и диполь-дипольным взаимодействием полярных связей С—F. Следует отметить, что сравнительно большая жесткость молекул ПТФС (в 4 раза выше, чем у стирола) вызвана не вторичной структурой, а истинной скелетной жесткостью ее однотяжевой цепи [29].

Политрифторстирол — неплавкий полимер и не перерабатывается из расплавов. Некоторые данные по температуре размягчения, а также диэлектрические характеристики пленок ПТФС были приведены в табл. 2. ПТФС имеет низкие диэлектрические потери в широком интервале частот [24], а некоторые его сополимеры являются полимерными диэлектриками с повышенной термостойкостью [72]. Однако термостабиль-

ность ПТФС значительно ниже, чем у политетрафторэтилена [73], хотя по продуктам разложения (выход чистого мономера) ПТФС ближе всего стоит к ПТФЭ. Так, выход чистого мономера при термодеструкции для ПТФЭ, ПТФС, политрифторхлорэтилена, политрифторэтилена, поливинилфторида и поливинилиденфторида соответственно составляет: $M > 95$, 75, 28, < 1 , < 1 [74]. По данным масс-спектрометрического анализа содержание мономера в продуктах деструкции составляет 73,6%, а 26,4% приходится на тяжелые фрагменты со средней молекулярной массой 458.

При облучении ПТФС ^{60}Co дозой 10^{22} эВ/г величина $G_{\text{сшив}}$ (радиационно-химический выход) не превышает 1, что указывает на значительную радиационную стойкость полимера, сходную с радиационной стойкостью обычного стирола [75].

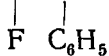
В последние десятилетия ТФС наряду с другими трудно полимеризуемыми мономерами и соединениями был подвергнут полимеризации в плазме. На поверхности на его основе были получены пленки, отличающиеся повышенной термостойкостью и содержащие в своем составе кислород [76, 77]. Скорость образования полимерных пленок в плазме разряда для ТФС составляет 54 А/с против 132 А/с для стирола [77].

3. Сополимеризация α, β, γ -трифторстирола

Как уже отмечалось, введение атомов фтора в винильную группу стирола приводит к специфическим особенностям полимеризации ТФС. Реакция сополимеризации этого мономера интересна с точки зрения влияния атомов фтора на реакционную способность ТФС. Она также является методом получения новых полимерных материалов на его основе, и способом модификации ПТФС.

Данные по радикальной сополимеризации фторзамещенных стиролов подтверждают, что влияние атомов фтора на энергию сопряжения в них невелико. Систематические исследования по влиянию местоположения атомов фтора на реакционную способность этих мономеров позволили расположить фторпроизводные стирола по возрастанию их реакционной способности в следующий ряд [57]: β, β -дифторстирол $<$ β -фторстирол $<$ α, β -дифторстирол $<$ ТФС $<$ пентафторстирол $<$ 2,4-дифторстирол $<$ n -фторстирол.

Понижение активности β -замещенных F-мономеров можно отнести только за счет полярного влияния заместителей, так как влияние фтора на энергию сопряжения в мономере очень незначительно и им можно пренебречь. Являясь акцептором электронов, фтор в β -положении уменьшает плотность электронов на двойной связи, и в реакциях сополимеризации мономер выступает в роли электронодонорного партнера. Но снижение активности мономера не компенсируется, как в случае α -замещенных мономеров, повышением активности радикала, поскольку заместитель в образовавшемся радикале отделен от радикала алифатической C—C-связью: $\sim \text{C}=\text{C}-$ [57]. Все это приводит к тому, что при



сополимеризации β -замещенных стиролов $[M_2]$ константа сополимеризации мала или даже равна нулю.

В табл. 7 проиллюстрировано влияние β -замещения атомов фтора на параметры сополимеризации стирола с фторированными стиролами. Так, при сополимеризации стирола с n -фторстиролом константы сополимеризации для обоих мономеров очень близки, что вызвано, очевидно, слабым индуктивным влиянием ароматического фтора на двойную связь. В случае пары стирол — 2,4-дифторстирол имеет место некоторое обогащение сополимера стиролом. Наличие сопряжения в молекуле 2,4-дифторстирола отчасти компенсирует полярное влияние атомов фтора, поэтому константы различаются незначительно. Пентафторстирол заметно хуже входит в полимерную цепь. Это обусловлено, по-видимому, стерич-

Сополимеризация стирола с фторированными стиrolами [57]

Мономер	r_1	r_2	Q	e
<i>n</i> -Фторстирол	0,7	0,9	0,83	—0,12
2,4-Дифторстирол	1,05	0,75	0,65	—0,32
Пентафторстирол	1,53	0,62	0,22	0,52
β -Фторстирол	5,96	0,01	0	—
β , β -Дифторстирол	10,4	0	0	—
α , β -Дифторстирол	2,44	0,04	0,1	0,94
ТФС	3,5	0,15	0,15	—

Примечание. r_1 и r_2 — константы сополимеризации; Q — величина, характеризующая реакционную способность мономера; e — полярный фактор.

ческими препятствиями благодаря наличию громоздких перфторвинильных группировок и/или влиянием полярного фактора.

В случае β -фторстирола реакционная способность мономера падает очень сильно. Это является результатом полярного влияния атома фтора, а не стерическим препятствием. При сополимеризации β , β -дифторстирола полярный эффект проявляется еще резче, и протекает фактически гомополимеризация стирола.

Введение атома фтора в α -положение β -фторстирола активизирует мономер. Так, α , β -дифторстирол и ТФС более активны в сополимеризации, чем β , β -дифторстирол или β -фторстирол [55].

В табл. 7 приведены величины, характеризующие сополимеризацию стирола с этими фторсодержащими соединениями [57]. Попытки получить сополимеры ТФС с другими мономерами, содержащими и не содержащими атомы фтора, проводились начиная с 50-х годов. Цели этих работ были разные. Большинство из них имели своей задачей получение новых ценных материалов, обладающих повышенной термо- и химической стойкостью, модификацию (улучшение физико-механических свойств ПТФС), введение в сополимеры функциональных групп для получения, главным образом, ионообменных материалов. Немало работ посвящено также теоретическим аспектам и вопросам реакционной способности мономеров, на что уже указывалось.

Наиболее детально изучены процессы сополимеризации ТФС со стиролом, его производными и метилметакрилатом в различных условиях [24, 29, 55, 56—72, 78—85]. Состав сополимеров и их молекулярные массы изменялись в широких пределах, что определяло в значительной степени свойства получаемых материалов. В табл. 8 приведены некоторые данные для таких сополимеров [78].

При сравнении теплостойкости различных сополимеров ТФС со стиролом и его производными оказалось, что наибольшей теплостойкостью (190°С) обладают сополимеры ТФС с 2,5-диметилстиролом [72, 79]. Определены также некоторые другие характеристики сополимеров на основе ТФС [79, 86].

Предпринимались также попытки получить тройные сополимеры ТФС — стирол — диен [82, 84, 85, 87, 88].

Из других мономеров, сополимеризуемых с ТФС и его производными, наибольший интерес представляли мономеры на основе акриловой и метакриловой кислот и их производных [78, 88—94].

Сополимеризацию ТФС с дивинилбензолом, приводящую к получению сшитых нерастворимых полимеров, проводили главным образом для получения при последующем сульфировании ионообменных материалов с повышенной термо- и химической стойкостью [88, 95—99]. Подробнее об этом будет сказано ниже.

Заслуживает также внимания попытка получить пероксидный олигомер сополимеризацией ТФС с редокси-инициирующей системой, содержащей в своем составе диеновые или винильные звенья. Такие олигоме-

Сополимеризация α , β , β -трифторстирола и его производных [78]

Сополимеры	Время сополимеризации, ч	Выход полимера, %	Состав сополимера, мол. %		[η] * (в бензоле)
			M_1	M_2	
ТФС [M_1] со стиролом [M_2]	8	74	28,53	71,47	2,7
	7	70	39,77	60,23	2,8
	8	60	48,53	51,47	1,8
	8	40	53,75	46,24	0,9
ТФС [M_1] с 2,5-диметил-стиролом [M_2]	4	90	50,53	49,17	1,1
	4	50	60,77	39,23	0,6
ТФС [M_1] с метилметакрилатом [M_2]	6	—	43,29	56,71	0,4
	11	41	53,88	46,22	0,2
<i>m</i> -Метил- α , β , β -ТФС [M_1] со стиролом [M_2]	2,5	40	46,27	53,73	0,5
<i>o</i> -Метил- α , β , β -ТФС [M_1] со стиролом [M_2]	33	11	50,41	49,59	0,5
<i>n</i> -Метил- α , β , β -ТФС [M_1] со стиролом [M_2]	7	55	46,97	53,03	2,0
	7	64	36,77	63,23	1,4

* [η] — характеристическая вязкость, измеренная в бензоле.

ры используют для вулканизации каучуков с целью получения химических стойких вулканизатов [100].

Наибольший интерес из всех возможных сополимеров ТФС представлял бы его сополимер с тетрафторэтиленом. Такой сополимер должен обладать уникальными свойствами — высокой химической и термической стойкостью, имея полностью фторированную главную цепь, хорошими физико-механическими свойствами за счет введения гибких ТФЭ-звеньев и способностью растворяться вследствие наличия фенильных групп. Однако осуществить такую сополимеризацию крайне трудно по ряду причин, хотя принципиально это должно быть возможно. До сих пор существуют лишь единичные упоминания о получении таких сополимеров [101, 102]. Сополимер получают, например, эмульсионной полимеризацией при радикальном иницировании в присутствии солянокислого додециламина или лаурилсульфоната натрия в автоклаве. В табл. 9 приведены характеристики этого сополимера, полученного эмульсионным способом [102].

Как видно из приведенных в табл. 9 результатов скорость процесса сополимеризации ТФС с ТФЭ и выход сополимеров крайне низки. В зависимости от состава исходных смесей и избытка тетрафторэтилена в них содержание звеньев ТФЭ:ТФС может меняться от 2—95 мол. % до 95—5 мол. %. Получаемые сополимеры имеют невысокие молекулярные массы, растворимы и образуют достаточно хорошие пленки.

IV. ИОНООБМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИТРИФТОРСТИРОЛА, ИХ ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА

Наличие в ПТФС в каждом мономерном звене фенильного кольца делает возможным введение в него различных функциональных групп при сохранении главной перфторированной цепочки. Наиболее перспективным в этом отношении является введение ионогенных групп (сульфо-, карбоксильных, фосфорсодержащих, аминоксодержащих и некоторых других), приводящее к получению ценных ионообменных материалов, которые обладают повышенной стойкостью к агрессивным воздействиям. Самым распространенным способом введения таких групп является сульфирование ПТФС, в результате чего получают ионообменные материалы с высокими электрохимическими характеристиками.

Таблица 9

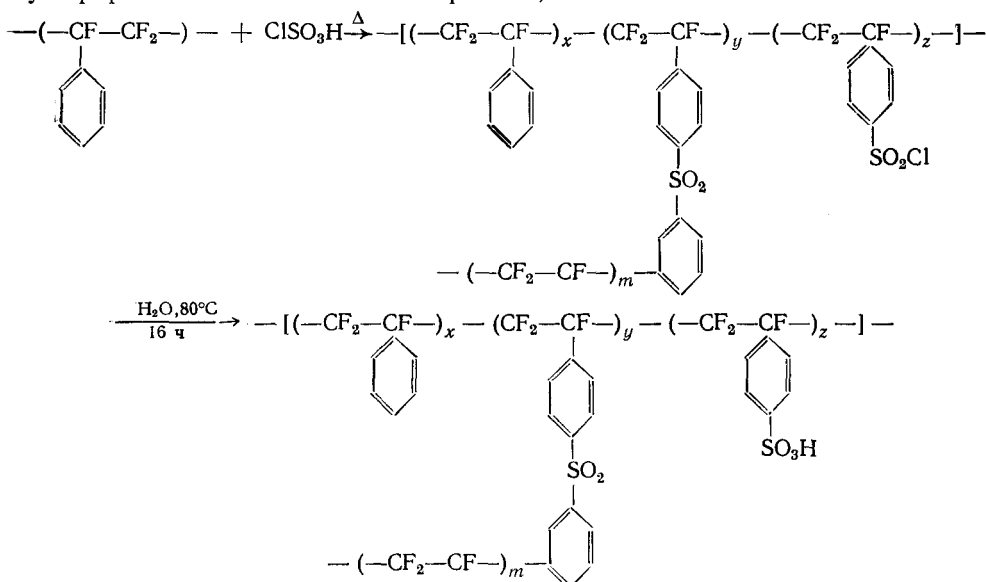
Сополимеризация α , β . β -трифторстирола с тетрафторэтиленом [102]

Рецептура и условия проведения сополимеризации, выход	Состав сополимера ТФС:ТФЭ, %	Характеристика сополимера			
		Вязкость, [η]	T_c , °C	$T_{разл}$, °C	Элементный состав, %
ТФС — 16 г ТФЭ — 11,5 г $(NH_4)_2S_2O_8$ — 0,1 г $NaHSO_3$ — 0,05 г $C_{12}H_{25}NH_2 \cdot HCl$ — 1,45 г Воды — 50 мл Температура — 40° C Продолжительность — 24 ч Выход — 2,2 г	90,7:9,3	0,35 дл/г (определена при 35° C в МЭК)	186 (дифференциальный калориметр Перкин-Элмер)	361 (начало уменьшения веса)	F — 39,65 C — 58,52 H — 3,13
ТФС — 16 г ТФЭ — 250 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ — 2,4 г 50 мл 3%-го H_2O_2 Аскорбиновая кислота — 12 г Вода — 500 мл Температура — 0—5° C Продолжительность — 24 ч Выход — 3 г	64:36	0,15 дл/г (определена при 35° C в МЭК)	—	—	F — 46,1 C — 51,3 H — 2,05

Примечание. Получаемые сополимеры растворимы в ацетоне, из растворов в котором отливают прозрачные гибкие пленки.

1. Гомогенные катионообменные мембраны

Сульфирование ПТФС с целью получения катионообменных материалов, обладающих повышенной стойкостью к действию агрессивных сред, посвящено много работ [59, 103—112]. Сульфирование производится обычно хлорсульфоновой кислотой или SO_3 в сухом галоидсодержащем растворителе (чаще всего хлороформе) при избытке сульфлирующего агента. В результате этого получают полимер с различной степенью сульфирования как линейного строения, так и сшитый.



В зависимости от условий сульфирования и величины избытка сульфлирующего агента соотношение между линейным и сшитым сульфированным ПТФС может быть разное.

Существует также способ получения ПТФС полностью линейного с регулируемым количеством сульфогрупп, который, в зависимости от этого, растворим в различных растворителях. Способ сводится к сульфированию в растворе с постоянным удалением растворителя при поддержании постоянной концентрации сульфлирующего агента [113]. Таким способом удается получать сульфированный ПТФС от водорастворимого (при высоком содержании сульфогрупп >30 мол.%) до растворимого в различных углеводородных растворителях (при содержании сульфогрупп <10 мол.%), который возможно перерабатывать из этих растворов. Пленки, полученные из сульфированного ПТФС, могут использоваться в качестве ионообменных мембран с высокими значениями обменной емкости (>1 экв/г полимера) и низким удельным сопротивлением. Однако такие пленки имеют низкие прочностные характеристики, а в сухом состоянии являются очень хрупкими.

В табл. 10 приведены условия сульфирования (концентрация сульфлирующего агента, его избыток, время, температура процесса) и характеристики гомогенных ионообменных мембран на основе сульфированного ПТФС для большого количества образцов, имеющих различную степень сульфирования [103]. Из анализа приведенных данных следует, что невысокая концентрация сульфлирующего агента ($<0,1$ М/л) и соотношение его по фенильным группам ниже стехиометрического, обеспечивает получение несшитого сульфированного ПТФС с достаточно высокой степенью сульфирования (вплоть до наличия сульфогруппы в каждом фенильном кольце) и обменной емкостью >1 . При увеличении концентрации сульфлирующего агента до величины, близкой к 1 М/л и выше и многократном его избытке по отношению к фенильным группам, в результате процесса сульфирования получается сшитый продукт ни в чем не растворимый, характеризующийся примерно одинаковой обменной

Таблица 10

Получение и свойства сульфированного политрифторстирола и гомогенных ионообменных мембран на его основе
(использован ПТФС с молекулярной массой 125 000) [103]

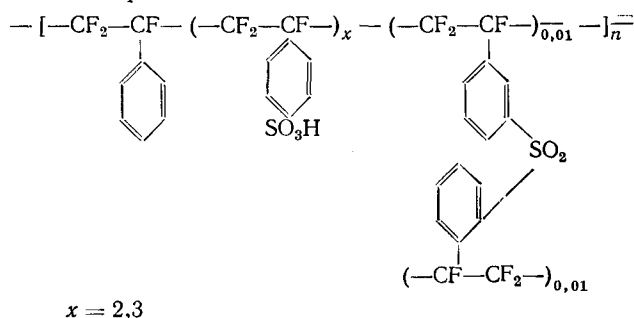
Получение и свойства	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Сульфлирующий агент, концентрация М/л	0,021	0,048	0,096	0,021	0,04	0,86	1,42	1,0	1,0	1,0	0,85	1,14
Время реакции, ч	3	3	3	3	3	4	4	4	4	4	12	4
Температура, °С	60	60	60	50	60	30	30	40	50	60	30	30
Соотношение мол. сульфлирующего агента/фенильные группы	0,2	0,45	0,92	0,2	0,25	8,2	14,1	9,8	9,8	9,8	8,2	11,1
Весовая обменная емкость, мэкв/г полимера	1,23	1,98	4,07	0,95	0,87	2,05	2,11	2,46	2,92	3,35	2,15	2,28
Растворимость:												
метанол	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—
этанол	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—
изопропанол	+	+	—	+	+	—	—	—	—	—	—	—
бутанол	+	+	—	+	+	—	—	—	—	—	—	—
ацетон	+	+	+	+	+	—	—	—	—	—	—	—
формамид	+	+	—	+	+	—	—	—	—	—	—	—
диметилформамид (ДМФА)	+	+	—	+	+	—	—	—	—	—	—	—
диоксан	+	+	—	+	+	—	—	—	—	—	—	—
бензол, хлороформ, гексан	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
вода	*	*	+	*	*	*	*	*	*	*	*	*

* В воде не растворим, но набухает,

емкостью (табл. 10). Это указывает на нецелесообразность увеличения избытка сульфировющего агента, хотя и делает возможным снижение температуры процесса. Как следует из приведенных данных, все параметры в той или иной степени влияют на характеристики сульфированного ПТФС и, отсюда, на способ получения на его основе ионообменных материалов.

2. Гетерогенные катионообменные мембраны

На основе сульфированного ПТФС получают также гетерогенные мембраны, обладающие высокими электрохимическими показателями и лучшими, по сравнению с гомогенными мембранами, физико-механическими характеристиками. Такие мембраны получают либо методом смешения растворов соответствующих полимеров, либо смешением твердых порошкообразных полимеров с последующим изготовлением из них мембран [103]. Эти мембраны характеризуются более низкими значениями обменной емкости по сравнению с гомогенными вследствие содержания в своем составе значительного количества инертного полимера, но являются более перспективными как вследствие их лучших физико-механических свойств, так и благодаря возможности использования различных инертных полимеров в зависимости от условий эксплуатации. В качестве нейтральных компонентов таких мембран могут быть использованы также смеси полимеров; в этих случаях гетерогенные мембраны получают смешением трех и более полимеров [104]. Ионогенной компонентой в гетерогенных мембранах является сшитый сульфированный ПТФС следующего строения:



В табл. 11 приведены примеры различных композиций гетерогенных мембран и некоторых их электрохимических характеристик [103].

Гомогенные и гетерогенные ионообменные мембраны, полученные на основе сульфированного ПТФС, также как и лучшие в настоящее время ионообменные мембраны на основе материала типа «Nafion», предназначены для эксплуатации в жестких условиях (главным образом при хлорном электролизе в электролитических ячейках). По своим электрохимическим показателям эти мембраны не отличаются или мало отличаются от соответствующих мембран на основе материала типа «Nafion», но заметно уступают им по механическим свойствам.

Для улучшения некоторых электрохимических показателей такие мембраны подвергают поверхностной модификации, которая легко осуществляется с использованием реакции Фриделя-Крафта введением различных групп в фенильное кольцо ПТФС. В табл. 12 показано изменение выхода по току и селективность мембран, полученных смешением 30 мас. ч сульфированного и сшитого ПТФС с 70 мас. ч тонкого порошка поливинилиденфторида (Купаг) методом смешения и прессования [110].

3. Привитые катионообменные мембраны с использованием сульфированного политрифторстирола

Мембраны на основе сульфированного ПТФС, обладающие хорошей термической и химической стойкостью, относятся к особо ценным ионообменным материалам, устойчивым к агрессивным воздействиям. Однако такие мембраны, особенно гомогенные, характеризуются более низ-

Таблица 11

Свойства гетерогенных мембран на основе сульфированного политрифторстирола и второго полимера, не содержащего в своем составе ионогенных групп [103]

Характеристика и тип полимера	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Весовая обменная емкость, мэкв/г полимера	0,8	0,9	1,2	0,9	0,6	0,85	1,33	0,7	0,79	0,4	0,9	0,73
Сопротивление:												
Н ⁺ Ом·см	28	42	—	—	—	25	18,5	21,9	13	—	—	70
К ⁺ Ом·см	—	3,01	23	—	5,54	—	—	—	—	7,0	4,2	—
Ионообменный полимер, мас. %	20	50	67	50	67	35	50	30	33	50	50	50
Тип инертного полимера, мес. %												
Купар	80	50	33	—	—	—	35	—	—	—	—	—
Viton A-HV	—	—	—	50	33	—	—	—	—	—	—	—
Сополимер ТФХЭ и ВФ	—	—	—	—	—	65	15	—	—	—	—	—
Kel-F 810	—	—	—	—	—	—	—	70	—	—	—	—
Хлорсульфированный полистирол	—	—	—	—	—	—	—	—	67	—	—	—
Поливинилхлорид	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—	—
Поливинилиденхлорид	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	—
Бутадиен-стирольный сополимер	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50

**Поверхностная модификация гетерогенных ионообменных мембран на основе
сульфированного ПТФС [110]**

Растворы реагентов (мас. ч)	Условия реакции		ρ , Ом·см ²	Число переноса	Выход по току, %	К-во NaCl (N) в 5 N NaOH
	T, °C	время, ч				
Нафталин (30) AlCl ₃ (10) CS ₂ (60)	30	16	6,2	0,87	92	0,002
Ксилол (30) TiCl ₄ (10) CCl ₄ (60)						
Флуорен (20) SnCl ₄ (5) CCl ₄ (75)						
Бензол (40) AlCl ₃ (15) CCl ₄ (45)	30	8	6,5	0,87	91	0,003
Без обработки						
	—	—	6,0	0,84	77	0,03

кими по сравнению с мембранами типа «Nafion» физико-химическими показателями. Для преодоления этих недостатков одним из наиболее перспективных путей оказалась прививка ТФС на различные пленки (чаще всего фторсодержащие полимеры) с последующим сульфированием получаемых привитых сополимеров или введением в их фенильные кольца других ионогенных групп [99, 101, 114—125]. Прививку производят, как правило, радиационным путем.

В качестве инертных подложек используют пленки из полиэтилена, политетрафторэтилена, политрифторхлорэтилена, сополимера этилена с ТФЭ, сополимера ТФЭ и пропилена, полихлорэтилена, сополимера гексафторпропилена и винилиденфторида или ТФЭ, сополимера ТФЭ и перфторированных виниловых эфиров — «Nafion» и др. материалы. Доза облучения 1—30 Мрад. Облучение пленок производят на воздухе, в кислородной или инертной средах. При этом образуются радикалы с временем жизни в инертной атмосфере до двух недель при 0° С, до 7 дней при 10° С и 2—3 дня при комнатной температуре [118, 119]. Для получения привитых полимеров ТФС на различных подложках облученные пленки помещают в ТФС или его растворы в хлороформе, тетрачлорэтано, CCl₄, фреоне 113 или бензоле и выдерживают при температуре 10—90° С в течение 1—50 ч. Степень прививки 10—50%. Характеристики таких мембран достаточно высоки и сопоставимы с характеристиками ионообменных мембран на основе «Nafion». Так, ниже приведены сравнительные данные для ионообменных мембран на основе сополимера этилен — ТФЭ с привитым на него ТФС с последующим сульфированием и для мембран «Nafion 120» [119].

Мембраны	Обменная емкость, мэкв/г	ρ , Ом·см ² в 0,5 N KCl	Растяжи- мость	Число переноса, 0,5N KCl/1N KCl
С привитым ТФС	0,61	1,71	3,4—4,5	0,94
На основе «Nafion»	0,83	1,48	4,0	0,93

Такие мембраны могут быть использованы как диафрагмы для любых целей (электролиз воды, NaCl, глауберовой соли, низкотемпературный диализ и др.). Используемые методы предусматривают облучение только исходных пленок, а ТФС облучению не подвергается. Метод является экономичным и легко осуществимым. В табл. 13 приведены характеристики некоторых катионообменных мембран, полученных прививкой ТФС на различные 100μ подложки с последующим сульфированием в

Катионообменные мембраны, полученные на основе различных полимеров радиационной прививкой ТФС с последующим сульфированием [119]

Подложка	Степень прививки, %	Степень сульфирования, %	Характеристика мембраны			Стойкость к действию окислителя (потеря в весе) *
			обменная емкость, мэкв/г	ρ Ом·см ²	число переноса 0,5N KCl/1N KCl	
Полиэтилен низкой плотности	23	95	1,5	1,4	0,9	15
Поливинилиденфторид	20	60	0,6	3,2	0,93	10
Сополимер ТФЭ — этилен	21	90	1,0	—	—	3
Сополимер ТФЭ — этилен	16	80	0,7	3,5	0,93	3
Политетрафторэтилен	—	—	—	4,0	0,93	1

* Обработка 3%-ной H_2O_2 , содержащей 4ррт соли Мора, при 70° С в течение 24 ч.

течение 40 мин хлорсульфоновой кислоты в CCl_4 или тетрахлорэтилене при 40 и 135° С соответственно [119].

Существует также радиационный способ прививки ТФС на инертные пленки облучением последних в растворе мономера. В этом случае степень прививки при одинаковых дозах регулируется концентрацией ТФС в растворителях и зависит от их природы. В табл. 14 приведены данные

Таблица 14

Степень радиационной прививки ТФС при дозе 2,59 Мрад [115]

Концентрация ТФС, %	Бензол, %	Степень прививки, %	Концентрация ТФС, %	Хлористый метилен, %	Степень прививки, %
10	90	1,4	10	90	2,5
30	70	8,2	30	70	9,7
50	50	14,3	50	50	17,6
70	30	24,0	70	30	27,1

по прививке ТФС на сополимер ТФЭ — ГФП (тетрафторэтилен — гексафторпропилен) в разных растворителях [115]. Прививку производили на пленку, которую в виде рулона помещали в соответствующий раствор ТФС, камеру вакуумировали или заполняли инертным газом, температуру поддерживали такую, чтобы растворитель не испарялся.

4. Анионообменные и другие мембраны с использованием привитого α,β,β -трифторстирола

Пленки с привитым ТФС могут быть использованы после соответствующей обработки не только как катионообменные мембраны, содержащие сульфо-, карбоксильные или фосфорсодержащие группы, но и как анионообменные мембраны после соответствующего аминирования или как нейтральные мембраны [119].

Большой интерес представляют собой анионообменные мембраны, полученные радиационной прививкой ТФС на различные подложки с последующим хлорметилированием и получением кватернизированных аминированных производных. Агентами для этого могут служить CH_3OSCH_2Cl , параформальдегид $(CH_2O)_3$ и HCl , которыми обрабатывают привитые пленки в присутствии $AlCl_3$ или $ZnCl_2$ как катализаторов при 40—80° С. Затем пленки обрабатывают 5—50%-ным водным раство-

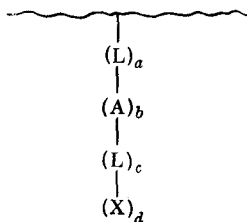
Анионообменные мембраны, полученные на основе различных полимеров с радиационно привитым ТФС, последующим хлорметилированием и аминированием [119]

Подложка	Степень прививки, %	Степень хлорметилирования, %	Характеристика мембран			Стойкость к гидролизу *
			обменная емкость мэкв/г	ρ , Ом·см ²	число переноса, 0,5N KCl/1N KCl	
Полиэтилен низкой плотности	23	80	0,86	4,2	0,92	без изменений
Поливинилиденфторид	20	78	0,75	5,0	0,93	»
Сополимер ТФЭ — этилен	18	80	0,70	4,8	0,94	»
Политетрафторэтилен	18	80	0,71	6,0	0,93	»

* Гидролиз в дистиллированной воде при 95° С в течение 6 сут.

ром триметиламина или триэтил-N,N-диметил-2-гидроксиэтиламина. Такие анионообменные мембраны характеризуются хорошими электрохимическими показателями и повышенной стойкостью к гидролизу. Данные приведены в табл. 15 [119].

Интересным методом получения ионообменных материалов является радиационная сопрививка на перфторированную основу смеси виниловых мономеров с дикарбоновыми кислотами. В качестве виниловых мономеров может быть использован и ТФС. Схематически такой ионообменный материал можно представить в виде основной перфторированной цепочки с привитыми подвесками типа [126]:



где: $a \geq 1$; $b \geq 0$; $c = 0,1$ или больше $d \geq 1$; L — остаток винилового мономера; A — активные группы — дикарбоновые кислоты или их производные; X — полимерная обрывающая цепь или фторированный углеводородный полимер.

Сополимеризацией ТФС с дивинилбензолом и последующим сульфированием получают нерастворимые катионообменные смолы с различной обменной емкостью [95, 97, 103, 109].

V. ДРУГИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИТРИФТОРСТИРОЛА

Наряду с хорошо известными областями применения ПТФС в качестве ионообменных материалов, стойких к действию агрессивных сред, этот полимер используется для ряда других целей.

Наиболее перспективным оказалось использование ПТФС для изготовления из него ультратонковолокнистого фильтрующего материала ФПФС (фильтр Петрянова фторстирольный). Этот материал способен выдерживать многократную стерилизацию острым паром до температуры 150° С без изменения эффективности фильтрации (99,99% по масляному туману) и физико-механических показателей. Материал ФПФС предназначен для снаряжения бактериальных фильтров, стерилизуемых острым паром, которые используются для очистки воздуха от микроор-

организмов в микробиологической, медицинской, пищевой промышленности и в здравоохранении [127—129].

Сульфированный ПТФС может использоваться в качестве катализатора при получении сложных эфиров из неоалкилполиолов и жирных кислот, применение которого значительно улучшает свойства синтезируемых продуктов и упрощает их выделение из реакционных масс [130]. Политрифторстирол с различной степенью сульфирования может быть использован также в высокочувствительных элементах для гравиметрического гигрометра [131], в качестве комплексообразующего материала, обладающего высокой селективностью при разделении некоторых смесей [132].

Материал FC-430 на основе ПТФС в виде небольших добавок вводится в композиции для защиты пленок от электрокоррозии [133].

Материалы на основе ПТФС, обладающие хорошими адгезионными и антистатическими свойствами, используют также для покрытия гранул фотографического материала [134].

Недавно появилось сообщение о том, что с использованием ПТФС созданы оптические полимерные волокна, обладающие прекрасными оптическими свойствами и светопередачей [135]. Для сердцевины в них используют ПТФС. Потери светопередачи для таких волокон составляют 130 дБ/км (660 нм), 280 дБ/км (780 нм) и 440 дБ/км (850 нм).

Весьма интересное новое применение в последнее время нашел ПТФС при создании отрицательных электронных резистов, обладающих высокой чувствительностью, высокой химической и термической стойкостью и хорошей устойчивостью к сухому травлению [136]. Для получения таких покрытий раствор ПТФС в хлорбензоле наносят на кремневую пластинку. При облучении потоком быстрых электронов и последующей обработке получают рельефные покрытия с высокой разрешающей способностью, хорошей адгезией и устойчивостью к сухому травлению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cohen S. G., Wolosinski H. T., Scheuer P. J.//J. Amer. Chem. Soc. 1949. V. 71. N 10. P. 3439.
2. Пат. 2612528 США//С. А. 1953. V. 47, 4372в.
3. Prober M.//J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. N 4. P. 968.
4. Пат. 2651627 США//С. А. 1954. V. 48, 10067е.
5. Пат. 2752400 США//С. А. 1957. V. 51, 1262а.
6. Пат. 3489807 США//С. А. 1970. V. 72, 89745d.
7. Пат. 3449449 США//С. А. 1969. V. 71, 38565s.
8. Dixon S.//J. Org. Chem. 1956. V. 21. P. 400.
9. Якубович А. Я., Солонова О. П., Дубов С. С. и др.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1961. № 6. С. 709.
10. Казенникова Г. В., Талалаева Т. В., Зимин А. В. и др.//Изв. АН СССР. Отдел. хим. наук. 1961. Т. 6. С. 1063.
11. Тимофеев Г. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1965. 156 с.
12. Рыбакова Л. Ф. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1967. 174 с.
13. Сорокина Р. С. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1972. 115 с.
14. Петрий О. П. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1969. 141 с.
15. Сорокина Р. С., Рыбакова Л. Ф., Калиновский И. О. и др.//Журн. орган. химии. 1981. Т. 18. № 1. С. 2458.
16. Сорокина Р. С., Рыбакова Л. Ф., Калиновский И. О., Белецкая И. П.//Изв. АН СССР. 1985. № 7. С. 1647.
17. Fauvarque J. F., Jutand A.//Bull. Soc. Chim. 1976. N 5—6. P. 765.
18. Пат. 815129 Бельгия//С. А. 1975. V. 83, 44012.
19. А. с. 385506 СССР//Б. И. 1976. Т. 55. № 19. С. 180.
20. Крайцер Т. В., Тарутин Л. И.//Завод. лаб. 1963. Т. 29. № 6. С. 702.
21. Barb W. G.//J. Polymer Sci. 1959. V. 37. N 132. P. 515.
22. Ярош А. А., Аскадский А. А., Круковский С. П. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1974. Т. 16А. № 3. С. 527.
23. Brown D. W.//J. Polymer Sci. A-2. 1969. V. 7. N 4. P. 601.
24. Livingston D. J., Kamath P. M., Corley R. S.//J. Polymer Sci. 1956. V. 20. P. 485.
25. Васильева В. Н., Кочешков К. А., Талалаева Т. В. и др.//Синтез и свойства мономеров. Сб. работ XII-й Конф. по высокомолекуляр. соединениям. 1962. С. 59.

26. Васильева В. Н., Кочешков К. А., Талалаева Т. В. и др.//Докл. АН СССР. 1962. Т. 143. № 4. С. 844.
27. Дубов С. С., Струков О. Г.//Вестн. хим. о-ва МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1963. Т. 8. № 6. С. 699.
28. Якубович А. Я., Стефановская Н. Н., Михайловский Л. П. и др.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1961. № 6. С. 712.
29. Ходжемирова Л. К. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1973. 122 с.
30. Лысенко Н. В., Питеркин В. Д., Берковский В. П., Докунина А. Ф.//Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1971. Т. 14. № 8. С. 1210.
31. Лысенко Н. В., Питеркин В. Д., Докунина А. Ф.//Высокомолек. соединения. 1972. Т. 14А. № 6. С. 1473.
32. Гольдштейн И. П., Федотов А. Н., Старостина Т. А. и др.//Журн. орган. химии. 1984. Т. 54. № 6. С. 1363.
33. Coyle T. D., Stafford S. L., Stone F. G. A.//Spectros. Chim. Acta. 1961. V. 17. P. 968.
34. Бородин П. М., Скрипов Ф. И.//Изв. вузов. Радиофизика. 1959. Т. 1. № 4. С. 69.
35. Сергеев Н. М., Петрий О. П., Шапетько Н. Н.//Журн. структур. химии. 1970. Т. 11. № 5. С. 828.
36. Дубов С. С., Тетельбаум Б. И., Стерлин Р. Н.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1962. № 7. С. 691.
37. Dowar M. Y. S., Kelemen J.//J. Chem. Phys. 1968. V. 49. N 2. P. 499.
38. Степанов М. В., Панов Е. М., Кочешков К. А.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. № 11. С. 2544.
39. Фиалков Ю. А., Севастьянов А. П., Храмовский В. А., Ягупольский Л. М.//Журн. орган. химии. 1978. Т. 14. № 5. С. 1005.
40. Палета О.//Успехи химии. 1971. Т. 40. № 5. С. 855.
41. Jiang Xikui, Ji Guozhen, Yu Chongxi//Huaxue Xuebao. 1984. V. 42. N 6. P. 599; C. A. 1984. V. 101. 1908. 16 v.
42. Hua Hsuch Hsuch. Pao. 1976. V. 34. N 1. P. 17; C. A. 1977. V. 86, 154989 s.
43. Jiang Xikui, Wu Chenjui, Wu Zhengzhi//Huaxue Xuebao. 1983. V. 41. N 6. P. 534; C. A. 1983. V. 99, 104531.
44. Ji Guozhen, Chen Guofei, Wu Zongmei, Jiang Xikui//Huaxue Xuebao. 1987. V. 49. N 9. P. 904; C. A. 1988. V. 108, 204051a.
45. Jiang Xikui, Ji Guozhen, Yu Chongxi//Huaxue Xuebao. 1986. V. 44. N 1. P. 72; C. A. 1986. V. 105, 171569 h.
46. Jiang Xikui, Wu Chengjiu, Wu Zhengzhi//Huaxue Xuebao. 1983. V. 41. N 7. P. 637, C. A. 1983. V. 99, 104531 j.
47. Jiang Xikui, Wu Chengjiu, Wu Zhengzhi//Yonji Huaxue. 1982. N 3. P. 189, 199; C. A. 1982. V. 97, 126545 g.
48. Фокин А. В., Ландау М. А., Вторыгин С. М. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. № 12. С. 2773.
49. Рудак К. В., Бельферман А. Л., Гильбург М. М. и др.//Журн. орган. химии. 1974. Т. 10. № 5. С. 1019.
50. Вотинов М. П., Кособуцкий В. А., Докунина А. Ф.//Высокомолекуляр. соединения. 1968. Т. 10А. № 5. С. 1137.
51. Bartlett P. D., Cohen G. M.//J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 93. N 23. P. 7923.
52. Ходжемирова Л. К., Никитина Т. С., Давтян А. Г., Праведников А. Н.//Высокомолек. соединения. 1973. Т. 15А. № 6. С. 1304.
53. Исакава П., Кобаяси Е. Фтор, химия и применение/Под ред. В. А. Фокина. М.: Мир, 1982. 276 с.
54. Симонов А. П., Шигорин Д. Н., Тимофеев Г. В., Талалаева Т. В.//Синтез и свойства мономеров. Сб. работ XII Конф. по высокомолекулярным соединениям. 1962. С. 46.
55. Гантмахер А. Р., Спиринов Ю. Л., Медведев С. С.//Высокомолек. соединения. 1959. Т. 1. № 10. С. 1526.
56. Егорова Е. И., Докунина А. Ф.//ВМС карбоцепных высокомолекулярных соединений. 1963. С. 40.
57. Спиринов Ю. Л. Дис. ... докт. хим. наук. Киев: ИХВС, 1971. 247 с.
58. Hodgdon R. B., MacDonald D.//J. Polymer Sci. A-1. 1968. V. 6. N 3. P. 711.
59. Hodgdon R. B.//Ibid. 1968. V. 6. N 1. P. 171.
60. А. с. 416364 СССР//Б. И. 1974. № 7.
61. Пат. 618320 Бельгия//С. А. 1963. V. 58, 9247g.
62. Лукьянова Н. Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1980. 94 с.
63. А. с. 627139 СССР//Б. И. 1978. Т. 55. № 37. С. 101.
64. Котон М. М., Докунина А. Ф., Егорова Е. И.//Докл. АН СССР. 1964. Т. 155. № 1. С. 139.
65. Царькова М. С. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1985. 108 с.
66. Te-Hua Wang, Ruo-Chuan Liu, Chexg-Chin Wu, Ga-Tung Ken.//Ko Fen Tzu Tung Hsun. 1964. V. 6. N 6. P. 453; C. A. 1965. V. 63, 16475g.
67. А. с. 491654 СССР//Б. И. 1976. Т. 52. № 42. С. 68.
68. Максимов М. Л., Вотинов М. П., Докунина А. Ф.//Высокомолек. соединения. 1966. Т. 8, № 6. С. 1117.
69. Соголова Т. И., Сапожникова И. Н., Александрова Ю. А., Праведников А. Н.//Там же. 1975. Т. 17А. № 2. С. 242.

70. *Armeniades C. D., Baer E., Ricke J. K.*//J. Appl. Polymer Sci. 1970. V. 14. N 10. P. 2635.
71. *Изюмников А. Л., Давтян А. Г., Ходжемирова Л. К. и др.*//Высокомолек. соединения Б. 1974. Т. 16. № 11. С. 834.
72. А. с. 162964 СССР//Б. И. 1964. № 11. С. 48.
73. *Мадорский С. Л.* Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967.
74. *Simba R.*//Collection Czechoslov. Commun.; Spec. Issue. 1957. V. 22. P. 250.
75. *Florin R. E., Wall L. A.*//J. Res. N. B. S. 1961. V. 65A. P. 375.
76. *Гильман А. Б., Рыбакова Л. Ф., Колотыркин В. М. и др.*//Высокомолек. соединения. 1978. Т. 20Б. № 5. С. 392.
77. *Гильман А. Б., Григорьева Г. А., Колотыркин В. М., Сорокина Р. С.*//Химия высоких энергий. 1978. Т. 12. № 6. С. 521.
78. *Докукина А. Ф., Егорова Е. И., Казенникова Г. В. и др.*//Высокомолек. соединения. 1962. Т. 4. № 6. С. 885.
79. *Егорова Е. И., Смирнова З. А., Докукина А. Ф.*//Там же. 1964. Т. 6. № 7. С. 1187.
80. *Максимов В. Л., Вотинов М. П.*//Журн. аналит. химии. 1967. Т. 22. № 3. С. 458.
81. *Голитольд Н. С., Докукина А. Ф., Кочешков К. А., Талалаева Т. В.*//Высокомолек. соединения. 1967. Т. 9А. № 7. С. 1489.
82. Пат. 42-17494 Япония//С. А. 1968. V. 68, 30670q.
83. *Анисимов В. В., Анишкина С. А., Бархаш В. А. и др.*//Высокомолек. соединения. 1969. Т. 11Б. № 1. С. 61.
84. *Горишкова И. А., Питеркин Б. Д., Докукина А. Ф.*//Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1970. Т. 13. № 1. С. 106.
85. *Анисимова В. В., Горишкова И. А., Докукина А. Ф. и др.*//Там же. 1970. Т. 13. № 2. С. 256.
86. Пат. 2917498 США//С. А. 1960. V. 54. 19003d.
87. А. с. 406846 СССР//Б. И. 1973. Т. 50. № 46. С. 71.
88. *Фредлин Ю. Г., Нефедова Г. З., Уварова Е. А., Коновалова В. Е.*//Пласт. массы. 1983. № 7. С. 7.
89. *Тевлина А. С., Ахназаров С. Л., Насретдинова М. А., Коршак В. В.*//Высокомолек. соединения. 1974. Т. 16А. № 11. С. 2446.
90. *Докукина А. Ф., Егорова Е. И., Иванова Т. Ф., Питеркин В. Д.*//Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1975. Т. 18. № 8. С. 138.
91. А. с. 504789 СССР//Б. И. 1976. Т. 53. № 8. С. 60.
92. *Тевлина А. С., Иванкин А. Н., Коршак В. В. и др.* М., 1980. 11 с.—Деп. в ВИНТИ. 1981. № 127-81.
93. *Иванкин А. Н., Тевлина А. С., Загорец П. А.*//Высокомолек. соединения. 1983. Т. 25А. № 4. С. 812.
94. Пат. 46-27065 Япония//С. А. 1972. V. 77, 35584k.
95. *Фрейдлин Ю. Г., Нефедова Г. З.*//Пласт. массы. 1982. № 3. С. 7.
96. *Тевлина А. С., Коршак В. В., Насретдинова М. А.*//Там же. 1972. № 2. С. 10.
97. А. с. 280837 СССР//Б. И. 1970. Т. 47. № 28. С. 110.
98. *Краевская Е. И., Костюхина Л. И., Моисеев В. Д., Уварова Э. А.*//Ионообменные материалы. М., 1983. С. 46.
99. Пат. 51-122683 Япония//С. А. 1977. V. 86, 56334e.
100. *Гриненко Н. М., Полевик С., Савчин Н. М., Чуйко Л. С.*//Вестн. Львов. политехнич. ин-та. 1984. № 181. С. 72.
101. Пат. 53-79781 Япония//С. А. 1978. V. 89, 164377s.
102. Пат. 53-26884 Япония//С. А. 1978. V. 89, 110797k.
103. Пат. 3341366 США//С. А. 1966. V. 65, C2432e.
104. *Plummer C. W., Enos J., La Conti A. B., Boyack J. R.*//US Office Saline Water Res. Develop. Progr. Rep. 1969. N 481. 54 p.; С. А. 1970. V. 72, 67606g.
105. *Marscher H., Wolf F., Schwachula G.*//Z. Chem. 1970. B. 10. N 12. S. 46.
106. *Николаев Н. И., Чувиалева Г. Г.*//Мемб. технол. новые направл. науки. техн. 1973. С. 255.
107. Пат. 2504622 Германия//С. А. 1975. V. 83, 199502g.
108. Пат. 52-47589 Япония//С. А. 1977. V. 87, 54217g.
109. *Ризов М. Г., Ваучский Ю. П., Ларин А. М., Вельте А. А.*//Пласт. массы. 1976. № 2. С. 68.
110. Пат. 1493164 Англия//С. А. 1978. V. 88, 192295m.
111. *Shanghai Institute of Organic Chemistry (Hua Hsueh Tung Pao)* 1977. N 3. P. 146; С. А. 1978. V. 88, 38631m.
112. Пат. 53-103989 Япония//С. А. 1978. V. 89, 216296n.
113. А. с. 358329 СССР//Б. И. 1972. № 34.
114. Пат. 2558393 Германия//С. А. 1976. V. 86, 132876c.
115. Пат. 4012303 США//С. А. 1979. V. 90, 31165v.
116. Пат. 4107005 США//С. А. 1980. V. 91, 52874s.
117. *Wodzki K., Narebska A., Geynowa J.*//An. Macromolek. Chem. 1982. V. 106. P. 23.
118. Пат. 60-55033 Япония//С. А. 1985. V. 103, 105722k.
119. Пат. 140544 Европа//С. А. 1985. V. 103, 105722k.
120. *Surowiec J.*//Chem. Ind. Tech. 1985. V. 57. P. 884.
121. Пат. 58-109141 Япония//С. А. 1983. V. 99, 213798x.
122. Пат. 62-136247 Япония//С. А. 1988. V. 108, 23080p.
123. Пат. 61-91381 Япония//С. А. 1986. V. 104, 103308x.
124. *Ваучский Ю. П., Ризов М. Г., Ларин А. М.*//Пласт. массы. 1976. № 1. С. 39.
125. Пат. 52-13848 Япония//С. А. 1978. V. 88, 137617t.

126. Пат. 4385130 США//С. А. 1983. V. 99, 207831a.
127. Филатов Ю. Н., Максименко Н. Н., Джарылгасов С. А. и др.//Микробиол. про-
мышлен. Научно-техн. сб. 1979. № 5. С. 30.
128. Мотина Г. Л., Казакова И. А., Филатов Ю. Н., Петрянов И. В.//Хим.-фармацевт.
журн. 1983. № 4. С. 470.
129. Материал стерилизуемый высокоэффективный фильтрующий из поли- α,β,β -три-
фторстирола. Проспект ИР-83. 1983. ВДНХ.
130. А. с. 810667 СССР//Б. И. 1981. № 9. С. 88.
131. А. с. 589584 СССР//Б. И. 1978. № 3. С. 146.
132. А. с. 438671 СССР//Б. И. 1974. № 29. С. 72.
133. Пат. 158276 Европа//С. А. 1986. V. 104, 120155s.
134. Пат. 61-236544 Япония//С. А. 1987. V. 106, 205122v.
135. Пат. 61-114208 Япония//С. А. 1987. V. 106, 120951q.
136. Пат. 62-204254 Япония//С. А. 1988. V. 108, 229645k.

Научно-исследовательский физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова